

⑬日本国特許庁
特 許 公 報

⑭特許出願公告

1977
昭52-37971

⑮ Int.Cl.²
C 23 C 3/02

識別記号 ⑯日本分類
101 12 A 211
20(3) D 13
25(5) K 32

庁内整理番号 ⑰公告 昭和52年(1977) 9 月 26 日

7325-42
6816-41
7199-47

発明の数 1

(全 8 頁)

1

2

⑱増感溶液

⑲特 願 昭45-84580

⑳出 願 昭45(1970)9月25日

優先権主張 ㉑1970年2月5日㉒アメリカ 5
国㉓9060

㉔発 明 者 ルドルフ・ジェイ・ゼプリスキイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州ホ
ーボウシ・グレンウツド・ドライ
ブ41

㉕出 願 人 コルモーゲン・コーポレイション
アメリカ合衆国カネチカット州ハ
ートフォード・ワシントン・スト
リート600

㉖代 理 人 弁理士 新実健郎

発明の詳細な説明

本発明は貴金属錯化物からなる安定な増感溶液
に関するものであり、本溶液を使用して、基材の
表面を無電金属の受容れに触媒作用を行なうよう
にするものである。

金属あるいは非金属基材のいずれかに金属を無
電析出するには一般に基材を予備処理あるいは増
感して上記析出物の受容れに触媒作用を行なうよう
にする必要がある。特定の増感組成物を使用す
る種々の方法が数年に亘って展開された。

早期考案の一つは、塩化錫(II)溶液に浸漬し、次
に酸性塩化パラジウム溶液に浸漬することを必要
とする塩基性二工程法を基材に受けさせる複数の
浴を使用した。ごく最近では、パラジウムおよび錫
のコロイド分散、すなわち不透明溶液を使用する
単一処理法が提供された。例えば米国特許第
3011920号に見られる如くである。

複数浴法は増感が非常に効果的である反面、金
属上に増感浴から貴金属のフラッシュコーティン
グを析出する。増感浴から貴金属がフラッシュコ
ーティングすると浴の平衡をくずす。それ故、触

媒としての活性を維持するために浴に貴金属を維
持する溶液を添加することが必要である。これは
もちろん、複数浴法の費用を増加させる。その上、
更に貴金属のフラッシュコーティングは普通、接
着品質を低下させ、その結果無電金属析出物の接
着およびピール強さに大きな影響を及ぼす。

他方、単一浴法ではフラッシュコーティングの
問題は克服できるけれども反応性が減少し、また
増感するのに長時間を必要とする。その上、コロ
イドを含有するために、上記浴の濃縮物を調製す
ることができず、またフロキュレーションによつ
てコロイド分散が破壊されるので船積みあるいは
貯蔵することが不可能である。このように安定に
して効果ある単一浴増感溶液が必要とされながら、
今だ十分なものが得られていなかった。

本発明はこれらの欠点を大きく改良するもので、
活性が高くかつ安定な単一浴で効果ある増感剤組
成物を提供するものである。

即ち、本発明は製造が容易で透明かつ安定な増
感溶液に関するものであり、非常に希薄な処理溶
液で十分な効果を有するため製造費用を非常に低
減するばかりでなく、その安定性のため貴金属を
使用しても無駄なく使用できるものである。

本発明は被着性無電金属の析出物を受容れるよ
うに表面を処理する安定化された増感溶液で、そ
の組成は従来から効果があるとされながら、その
安定性に問題があつた水および下記三成分を含有
する金属錯化物からなる増感溶液の特に(a)対(b)対
(c)のモル比が1:1:3ないし1:6:24であ
るものに安定化剤として水酸基含有化合物や弗素
化合物を含有させたものである。

- (a) 元素周期表のⅥおよびⅠB族の第5および第
6周期の貴金属からなる群から選択した貴金属;
(b) 二種の原子価状態を取りうる元素周期表のⅣ
族の金属;および
(c) 上記Ⅳ族の金属のいずれの原子価状態とも安
定な対部分(moiety)を形成しうる陰イオン、

3

更に詳しくは、本発明は被着性無電金属の析出を表面に受け入れるようにするための光学的に透明な安定した増感溶液を水および次の三成分からなる金属錯化物と特徴ある安定化剤とから作成しようとするものである。(a)元素周期表のⅧおよびⅠB族の第5および第6周期の貴金属からなる群から選択した貴金属；(b)二種の原子価状態を取りうる元素周期表のⅣ族の金属；および(c)Ⅳ族の金属の両原子価状態と安定な部分(moiety)を形成しうる陰イオン、これら三成分に関しては、経験的に貴金属対Ⅳ族の金属対陰イオンのモル比が約1:1:3ないし1:6:24である場合に効果的であることが観察される。この範囲外では、すなわち貴金属に対してⅣ族金属の割合が不十分であれば初期には増感効果が認められるが不安定であり、経時的に沈澱および不溶な組成物を形成する結果となりまた貴金属に対して陰イオンの割合が少ない場合にはⅣ族金属が役立たない形に酸化されて、結局前記同様の結果となる。更に貴金属に対してⅣ族金属または陰イオンが過剰に存在すれば上記配合物はうまく働かず、その濃度増加と共に徐々に効果は低下する。

本発明の本質的な特徴は、安定化剤として安定化する量の有機モノール、ジオールあるいはポリオール、弗素化した炭化水素湿潤剤あるいは弗化水素を含有することである。本発明の好ましい実施例は：水；上に定義した(a)、(b)および(c)三種の成分からなる金属錯化物、成分(a)対(b)対(c)のモル比が約1:1:3ないし1:6:24であり；また安定化成分として、有機モノール、ジオールおよびポリオール、すなわち、モノヒドロキシ、ジヒドロキシおよびポリヒドロキシ有機化合物、弗素化した炭化水素あるいは弗化水素からなる群から選択した化合物からなり、被着性無電金属の析出を表面に受け容れるようにする安定化した溶液であつて、上記溶液中の上記化合物の量は成分(a)から金属フィルムあるいは沈澱物の分離を防ぐのに少なくとも十分な量である。なお、本発明の増感溶液は予め成分(a)の濃度が少なくとも1.5g/lである濃縮物に調製しておき、使用時に適当な濃度に希釈して使用するのが経済的であり、作業上も好ましい。

本発明の付加的な実施例は、無電銅の析出を表面に受け容れるようにする特定の酸性貴金属溶液

4

に関するものである。

前記の一般的な記述と以下の詳細な記述とはいずれも本発明を典型的な例をもつて説明するために示したものであつて、本発明を制限するものではないことを理解しなければならない。たとえば、銅の析出を記述するけれども、その知見はニッケル、パラジウム、コバルト、銀および金の析出すべてに適用できる。

したがつて、本発明は既知の増感技術および組成物に亘る重要な改良を提供するものであつて、この場合、伝導性および非伝導性物質を同時に増感し、その上に被着性無電金属の有効かつ均一な析出を速やかに生じる製法と組成物とを提供し、それ故説明した方法でプラスチック基材物質に設けた隙間周壁の非金属表面の銅メッキと同様に、プラスチック基材上に予め形成した銅表面に被着性無電銅の付随的な析出を可能にする。本発明の増感溶液および技術を使用して被着性無電金属で均一にメッキしうる伝導性と非伝導性、金属と非金属表面の例としてはプラスチック表面と金属銅、鉄-ニッケル、コバルト、銀、金およびその合金、たとえばステンレス鋼、真鍮、純銀および類似物の表面がある。本発明を使用して、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、銀、金および類似物のような金属を受けるのに表面が触媒作用を示すようにすることができる。

本発明の他の利点は、ここに教示した増感法が増感浴から析出する貴金属のフラツシュコーティングを殆んど完全に回避することである。貴金属のフラツシュコーティングは普通、低品位の接着を招く。また、上記析出を回避することは貴金属を経済的に保護する。

本発明のその他の利点は、予備増感したプラスチック基材部品の製造を実現することである。要するに、増感溶液をプラスチック基材の製造時に直接混入することができる。シクロヘキサノンのような溶媒を用いる有機増感溶液あるいは高粘度のペースト状組成物を使用して達成できる。代りに、溶液は反対のイオンを使用して固体状態に変えることができ、また製造時に上記固体をプラスチック基材に直接混入する。それ故、本発明の出現は予備増感したプラスチック溶液の調製を提供する。

本発明の利点としては、更に上記溶液が希薄な

5

状態で増感活性を持つという事実である。要するに、錯化物は金属と陰イオンとの間に形成される。たとえば酸可溶にするのに添加する場合、本発明の望ましいパラジウム-錫-塩化物の錯化物は有機溶媒、たとえば、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、ヘキサン、ジメチルスルホキシドおよび類似物に可溶である。希薄溶液では光学的に透明である。コロイド状の増感剤は通さない超薄膜を通して濾過できる。395 mμに紫外線吸収ピークを有する。一度形成した本発明による錯化物の濃縮物は、活性増感溶液に直接的に調合することが難しく、また再現できない濃度水準まで希釈することができる。換言すると、本発明は他の既知の方法で生成しうよりも著しく低濃度の貴金属からなる有効で安定な増感溶液を作成する。

本発明を実施する処理あるいは増感法は金属を無電析出させるべき表面の前処理ないしは洗浄と、実際の金属析出との間の中間工程である。メッキしようとする表面に与えるべき処理は、処理しようとする物質の洗浄と組合せる要因とに依存する。それ故、メッキしようとする表面が未洗浄あるいはその洗浄が不確かな場合、被着性無電金属の析出を有効にする製法の第1工程で、メッキしようとする物品あるいはパネルを徐々に洗浄する。軽石あるいは類似物で強度のよごれを除去するまでパネルをこすり；水洗し；そして適切なアルカリ洗浄組成物を用いてパネルおよびそれに設けた隙間から有機物質によるよごれを殆んど除去することによって達成するのが望ましい。代表的なアルカリ洗剤組成物は次の通りである。

イソプロピルナフタレン スルホン酸ナトリウム	3 g/l
硫酸ナトリウム	1 g/l
トリポリリン酸ナトリウム	14 g/l
メタ珪酸ナトリウム	5 g/l
ピロリン酸四ナトリウム	27 g/l

本操作は71.1℃ないし82.2℃(160°Fないし180°F)の温度で行うのが望ましい。メッキしようとする表面を5ないし30分間浴中に留めて放置する。慣用の石鹼および洗浄剤のような

6

他の適切なアルカリ洗浄組成物もまた使用できる。洗浄剤を選択する場合、処理しようとする試片が洗剤によつて浸蝕されないよう注意しなければならない。

Food Machinery and Chemical Corporation, Buffalo 7, New York の Bacco Chemical Division の Bulletin No. 86 に記述されている過硫酸アンモニウムの25%水溶液のような軽度のエッチング溶液を適用して銅パネル表面および隙間から酸化物を除去する。表面酸化物はまた米国特許第2908557号に Black によつて記述された塩化銅(II)エッチング剤溶液を適用して除去できる。

処理時間および温度は重要であつて、特にパネル表面が伝導性金属で形成されている場合、記述した以上に温度を上昇させ、また時間を延長すると酸化物質のみならず、パネルの表面を形成している伝導性金属、たとえば銅箔をも除去する結果となる。本工程のあとパネルを水で徐々に洗浄し、エッチング化合物すべてを除去する。洗浄中に空気酸化の結果として新たな酸化物被膜の形成を阻止するように注意しなければならない。洗浄に引き続きパネルを水3.785 l (1 ガロン) 当り塩酸124.2 ml (4.2 液量オンス) からなる塩酸溶液中に2ないし5分間入れ、そして本浴から本発明の増感あるいは処理溶液にうつす。

もし物質の形状が許すならば、細かい研磨材で研磨操作を行なつて、酸化物除去することもできる。

増感溶液は(a)貴金属、(b)IV族の金属および(c)陰イオンからなる上に定義した金属錯化物とヒドロキシル化合物や弗素化合物からなる安定化剤の水溶液からなっている。それは光学的に透明、すなわち非コロイド状である。挙げることのできる金属の中にはパラジウム、白金、金、ロジウム、オスミウム、イリジウムおよび上記金属の混合物がある。上記金属およびIV族の金属の無機および有機酸塩類、たとえば、なかでも錫(II)、チタンおよびゲルマニウムの塩化物、臭化物、弗化物、弗化硼素酸塩、沃化物、硝酸塩、硫酸塩および酢酸塩が使用できる。貴金属およびIV族の金属の他の酸の塩類は本技術に習熟すれば容易に連想されよう。塩類は水あるいは有機ないし無機酸水溶液に可溶であることが好ましい。塩類の中では、貴金属お

7

よびIV族の金属化合物の両方共塩化物が好ましい。適当な貴金属およびIV族の金属は、パラジウムあるいは白金、特にパラジウムと錫(II)とである。使用時、増感溶液浴中の貴金属濃度は0.0003ないし1.5g/lの溶液であるのが望ましい。上記範囲の高い限界では非常に短縮した時間、たとえば10秒で増感が完了されるけれども、上記範囲の低い限界では一般により経済的である。また、浴は直接使用でき一浴で効果あるものである。

増感溶液中の酸の濃度は使用した酸の強度に依存する。最終溶液中の酸の濃度は少なくとも0.001規定である。強酸を使用する場合、増感溶液中の酸の濃度は一般に約0.02および7.5規定の間で変化する。弱酸を使用する場合、増感溶液中の酸の濃度は上文に示した上限に近づく。増感溶液中の酸の濃度は、勿論、貴金属およびIV族の金属の塩類を可溶にするのに十分高く、また処理する物質に対する増感剤として使用するのに適した溶液にするのに十分な高さとなければならない。酸の濃度を選ぶには、処理する試片が処理溶液によつて有害な作用あるいは腐蝕をうけないよう注意しなければならない。

IV族の金属イオンの濃度は広範囲に変化するけれども、しかしながら増感溶液中に存在する貴金属イオンの量に基づいて化学量論的に過剰量を維持しなければならない。一般に、たとえば、多量に過剰の塩化錫(II)を維持して錫(II)イオンの空気酸化を許す。たとえば、50g/l程度の高さの塩化錫(II)の濃度は希釈した溶液の増感活性の効力に有害にはならない。

本発明の最大の特徴は増感溶液を安定化するために、たとえば大気による酸化の影響に対する安定化剤として付加的な薬品を含むことである。上記薬品はIV族の金属の余分な量を使用することを含み、たとえばパラジウム、塩化錫(II)増感溶液に余分な塩化錫(II)を加える場合があり、また同様に有機モノール、ジオールおよびポリオール、弗素化した炭化水素湿潤剤および弗化水素のような化合物を含む。増感溶液に上記化合物を添加した一つの結果として、IV族の金属の酸化を防ぎ、また引き続き貴金属を還元する。

上に述べたように、本発明の増感溶液に増感成分を加えると溶液の安定化は改良され、また上記溶液に露出された表面、たとえば金属表面上に貴

8

金属残留物が形成されるのを避ける。安定化成分の性質には特定の限界がない。所用の安定化効果を付与するのに少なくとも十分な量で溶解される。安定化効果の確認は制御浴、すなわち安定化成分が存在しないものと比較して容易に観察される。後者の浴は一週間程の間に貴金属の金属フィルムを析出するか、あるいは貴金属の沈殿物を析出するように思われる。他方、有効量の安定化成分を加えた浴は透明なままで、また少なくとも二週間ないしそれ以上の長期間に亘つて安定で、また貯蔵できる。いずれにせよ、化合物によつて最少量は変わるけれども、手順は容易に決定される。安定化成分の量を最小有効量に制限する明白な理由はなく、またしばしばかなりの量が使用されるけれども、その選択は主として経済的な配慮によつて指示される。

安定化成分は必ずしも完全に水溶性でなくてもよいが、しかし処方をするには高度の水溶性が望ましい。本技術に習熟すれば明かなように、最も有効に使用できるヒドロキシ化合物は比較的分子量で、ヒドロキシ基でポリ置換され、あるいは少なくとも1個以上のヒドロキシ基および他の感能基、たとえばスルホン酸基、磷酸塩基、アミノ基、ハロゲン、カルボキシル基および類似基を含有し、上記基は極性媒質中の溶解度を高める傾向がある。

弗素化した炭化水素湿潤剤の最も有効なものを選ぶ場合にも、同様の配慮がなされる。これらは安定な弗化炭素尾部と可溶化基Zとによつて特徴づけられている。可溶化基は有機あるいは無機、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、両性および水溶性である。湿潤剤は酸性溶液内で活性となり、また良好な熱安定性を持つている。特に好ましいものはZが陰イオン性のものである。この種の弗素化炭化水素系湿潤剤で特に有効なものとしてミネソタマイニング アンド マニユファクチュアリング カンパニーからFLUORADの商標で市販されているものがある。その適当な種類としてFLUORAD FC-95とFC-98が挙げられるが、前者は酸性媒質中次のような溶解度スペクトルを有するものである(数値は各溶液に対する溶解度g/1000gを示す):

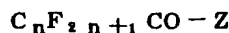
12.5%塩酸溶液に対して1以上、37%塩酸溶液に対して0.1、12.5%硝酸溶液に対して1以

9

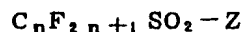
上、70%硝酸溶液に対して5以上、12.5%磷酸溶液に対して1以上、85%磷酸溶液に対して10、および97%硫酸溶液に対して0.5である。また後者の溶解度スペクトルは：12.5%塩酸溶液に対して10以下、12.5%硝酸溶液に対して20以下、および12.5%硫酸溶液に対して10以下である。

適当な水酸基含有安定化成分は、炭素原子約1個ないし約12個を有する開鎖脂肪族モノール、ジオールあるいはポリオール、たとえばメタノール、エタノール、i-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセロール、グリコース、蔗糖および類似物；また炭素原子約6個ないし約12個を有する閉鎖脂肪族あるいは芳香族のモノール、シクロ炭素環式モノール、ジオールあるいはポリオール、たとえばシクロヘキサノール、シクロヘキサジオール、イノシトール、フェノール、β-ナフトール、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシノール、ナフトレゾルシノールおよび類似物である。これらの安定化成分は少なくとも4重量%以上の水溶性を有することが特に芳香族系のものに望ましい。この種の特に適当な安定化成分はイソプロパノール、エチレングリコール、グリセロール、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロールおよびフロログリシノールである。最終的な混合物中で約2ないし約50重量%の範囲内の濃度で一般に使用されている。芳香族化合物は2ないし7重量%で使用され、また脂肪族化合物は約4ないし50重量%の濃度で使用するけれども、上にも記述したようにより高濃度にもまたより低濃度にも処方できる。特に適当な安定剤は20ないし70g/lのレゾルシノールである。

例示した弗素化炭化水素湿润剤は次の式からなる群から選択した式を有する。



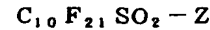
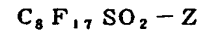
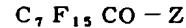
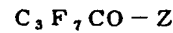
および



ここでnは3ないし10の整数であり、またZは親水性の基である。上記表面活性剤の代表的なものは過弗素化した尾部と親水性の頭部とを含む

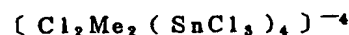
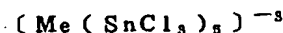
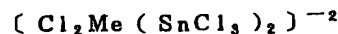
10

分子で構成される。分子の弗素化炭素部分は表面活性剤が過弗素化カルボン酸誘導体である場合、3個あるいは7個のいずれかの炭素原子を含有し、また表面活性剤が過弗素化スルホン酸誘導体である場合、8あるいは10個の炭素原子を含有する。それ故、上記表面活性剤のあるものは次式を有する。



弗化炭素表面活性剤の親水性部分は、代表的な親水性基、たとえば水酸基、アルカリ金属あるいはアルカリ土金属で置換した水酸基、アルカリ金属群、アンモニウム基、アミン基、置換したアミン基、第4アンモニウム塩類、アミドおよび置換したアミド基および類似物のいずれでもよい。有効な一連のものでは親水性尾部の基がアミノあるいはアミド窒素または両方を有する窒素含有基でできている。最終的な混合物で1ℓ当たり約0.010ないし5.0gの濃度で一般に使用されるけれどもより高い値およびより低い値で処方してもよい。0.025ないし1.0g/ℓの弗素化した表面活性剤を用いて安定度および経済性の特に良好なつり合いが得られる。本発明の実施例に示した表面活性剤は式 $C_{10} F_{21} SO_2 H$ を有している。弗化水素それ自身もまた有効である。1ないし10g/ℓの溶液、また望ましくは約3g/ℓで使用する。都合のよいことに、後者の濃度は60%HF水溶液を加えて作成し50ml/ℓを提供する。

本発明を限定するものとして解釈してはならないけれども、金属と陰イオンとの間に生じる錯化反応は1種以上、多分数種の錯化物を形成するものと信じる。経験的には次式の錯陰イオンを含有するとして記述できる。



11

またはその混合物。ここでMeはRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Auまたはその混合物である。好ましい錯化物はMeがPdまたはPtのものである。

錯化物は溶液中から単離し、完全な分析をすることはできないが、経験的に前記錯陰イオンを含有するとされることから、その成分濃度をモル比で算出すると、本発明の錯化物の貴金属対IV族の金属対陰イオンのモル比は約1:1:3ないし1:6:24となる。

特に適当な増感溶液を調整する場合、パラジウム、塩化錫(II)の錯化物を含有するものが最も重要で、過剰のIV族金属および過剰の陰イオンを使用するのが本発明の好ましい特徴である。特に成分(c)と同一の陰イオンを使用するのが好ましい。

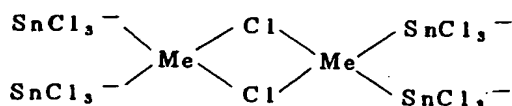
本発明増感溶液を調製する時、成分の水溶液を互に加えて混合すると、水溶液の成分は反応せずにコロイド分散ないしはコロイドアグロメレート形成することが重要である。たとえば、コロイド分散を調製する標準製法に従って、一方の水溶液を他の溶液に強力に攪拌しながら徐々に加えると溶液の成分は反応し、そして混合して反応した溶液はパラジウムのコロイド分散を形成するが、一部のコロイドパラジウムは沈澱およびアグロメレートする。上記コロイド分散は本発明の透明な増感溶液でなく、上記コロイド分散を本発明の改良した増感溶液に作り、しかも上記透明な増感溶液から改良した無電メツキを生じさせる。

透明溶液を生成する一方法では、成分の水溶液を混合する時、塩酸と水の溶液中に塩化パラジウムを溶解し、塩化パラジウムに塩化錫(II)をすみやかに溶解する。混合の時に塩化錫(II)には還元剤として働き、また高濃度の錫(II)は塩化パラジウムと錯化物を形成して、塩化パラジウムが金属パラジウムに還元することを防ぐ。塩化パラジウムおよび塩化錫(II)は、等量の水、塩酸溶液に別個に溶解させ、次に合せて混合する。上記溶液は使用する前に少なくとも一時間25℃で熟成しなければならない。熟成の間溶液混合物の色は緑色から暗褐色になり、適当な塩化錫(II)、塩化パラジウムの酸性塩類が形成されたことを示し、そしてこの溶液は何時でも使用することができる。また、透明溶液を生成する他の方法として、(a)、(b)、(c)成分を含有する水性混合物を80℃以上に加熱して生成

12

する方法もあり、この方法は後に希釈して使用する濃縮液を調製するのに適している。

次に、本発明の増感溶液の例を述べるが、いずれも調製時に含まれる貴金属が実質的にすべて錯化物の核として錯化物の構成に関与し、錯化物はいずれも核に少なくとも1個の貴金属イオンを持つものである。大抵の錯化物は複核を形成しており、配位子は SnCl_3^- イオンである。異なった錯化物の混合物が常に存在しているのであるが、いずれもその支配的な分子構造は次に示されるものである。



本発明は、このような増感剤溶液にヒドロキシル化合物や弗素化合物からなる安定化剤を含むため、非常に作業性良く長期に渡って使用できるものである。

実施例 1

次の成分から成る溶液を調製する。

塩化錫(II)	8.4 g
塩酸 (37%)	70 ml
塩化パラジウム	4.0 g
水を加えて	1000 ml

塩化パラジウム成分としては、 PdCl_2 および37%塩酸の配合割合がそれぞれ50gおよび50ml/Lからなる溶液を用いた。

溶液を約1時間室温で放置すると、その間に時間の経過に応じて色が変わり、最初の青-黒色が、次に暗緑色および深褐色、そして最後に暗褐色となる。この段階で溶液は可成りの量の触媒活性を有するパラジウム、錫(II)塩化物、錯化物を含有し、また過剰の塩化錫(II)の添加を必要とすると考える。50gを加えれば適当であるが、量は重要でなく過剰でさえあれば多くても少なくてもよい。溶液を次に塩化錫(II)、塩酸溶液で希釈して次の成分濃度を有する組成物を与える。

塩化パラジウム	1g/L
塩化錫(II)	60g/L

13

塩酸(37%) 100 ml/l

溶液は触媒として活性で、また安定で長期にわたって錫(II)および塩酸を維持する。

暗褐色になった時、元の溶液に付加的な塩化錫(II)を加えなければ溶液は不安定となり、そして数日放置後、黒色の沈澱を形成するだろう。黒色沈澱物はパラジウム、錫(II)錯化物およびパラジウム金属を含有するものと信じる。沈澱物錯化物は濃塩酸で再溶解することができ、また触媒として活性となる。安定化するためには過剰の錫(II)を溶液に加えなければならない。

沈澱したパラジウム金属は、過酸化水素のような酸化剤を加えなければ濃塩酸に再溶解しない。

1 g/lの塩化パラジウムを含有する触媒性溶液を上述のように調製し、しかも安定化成分として50 g/lのレゾルシノールを加えることにより非常に安定化した溶液とすることができた。レゾルシノールの代りに、エチレングリコール700 ml/lあるいはイソプロパノール450 ml/lを用いても同様に溶液を安定化できた。

以下の実施例は本発明の増感溶液を例示するもので、それぞれ、弗化炭素湿潤剤および弗化水素酸を用いて安定化している。

実施例 2

塩化パラジウム	0.5 g
塩化錫(II)	25 g
塩酸(37%)	350 ml
弗化炭素湿潤剤 FC-95 (3-M Company, St. Paul, Minn.)	0.025 - 1.0 g
水を加えて	1000 ml

実施例 3

塩化パラジウム	0.5 g
塩化錫(II)	25 g
塩酸(37%)	350 ml
パーフルオロデシル スルホン酸 (C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H)	0.05 g
水を加えて	1000 ml

実施例 4

14

塩化パラジウム	0.5 g
塩化錫(II)	25 g
塩酸(37%)	350 ml
弗化水素酸(60%)	50 ml
水を加えて	1000 ml

このようにして得た本発明の増感溶液はいずれも安定性に優れ、長期の使用にも増感効果の低下がほとんど認められないものであつた。0.0003ないし1.5 g/lの貴金属を含有するように調製した本発明の増感溶液に、無電メッキ基材である各種パネルを浸漬し、次に例えば約10%というように適当に希釈した塩酸浴を10ないし20秒間かけて通過させ、再び水洗した。増感溶液への浸漬時間は浴濃度などにより数秒から数十分と異なるが、主として5ないし20分の浸漬処理が適当であつた。

このように処理された各基材表面はプラスチックなどの非電導性のものも導電性のものもいずれも隙間の側壁など細部まで均一に増感されており、無電金属の析出に対して触媒化されていた。従つて、各基材表面は続いて従来の慣用的な無電メッキ条件下、容易に均質な無電金属の析出をすることができた。

例えば、

N・N・N'-テトラキス (2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン	0.058 モル/l
硫酸第二銅の五水和物	0.036 モル/l
苛性ソーダ	0.36 モル/l
ホルムアルデヒド	0.27 モル/l
シアン化ソーダ	0.0002 モル/l
湿潤剤(ブルニツクP-85)	0.001 g/l
脱イオン水	残 部

からなる浴温30~34℃の無電銅メッキ浴を用いて無電銅の析出をさせる。無電銅析出面上更に続いて銅または他の金属を電気メッキし、析出層の厚さを0.025ないし0.051mm(0.001ないし0.002 in)あるいはそれ以上とする。

たとえば、プリント回路工業において、伝導性

15

銅箔を上面および下面の両方にラミネートしたプラスチック絶縁板に形成した隙間に無電銅を析出させる。無電銅の析出に続いて銅あるいは他の金属を用いて回路に慣用の電気メッキを行ない、銅の厚さを0.025ないし0.051mm(0.001ないし0.002 in)あるいはそれ以上に積み上げる。

無電銅の上に銅を電気メッキする必要があるれば、隙間の壁上に約0.025mm(0.001 in)あるいはそれ以上の粗い伝導性銅を形成する。しかしながら、従来の技術では触媒化工程から被着性の乏しい貴金属のフラッシュコーティングを生じるために、無電銅とプラスチック板に普通にラミネートした箔との間の接着が非常に乏しかった。フラッシュコーティングのために、あとの電気析出は失敗で、また単にMinnesota Mining and Manufacturing Companyで製造される

“Scotch”セロファンテープのような敏感な接着剤をコーティングしたセロファンテープを圧着するだけで容易に剥ぎ去ることができた。それ故、本発明の出現する前には、被着性コーティングを達成するために、電気メッキをする前に銅箔表面を機械的に研究し、無電銅析出物の全ての痕跡を除去した。これは費用と時間を浪費する操作であった。しかしながら、本発明の増感溶液を使用することによつて、表面を研磨して無電銅を除去する必要がない。電気メッキした銅は直接に析出し、また非常に強力に接着して、もしプラスチック基板が破損しても銅箔は破損するまでそれ自身の前

16

後に曲げられて、しかももとのラミネートした箔と電気メッキした銅フィルムとの間は明白には分離しなかつた。

しかも、本発明は増感溶液中有効な安定化剤を含むため、いずれも長期保存ができ、作業性も良いものであつた。

⑤特許請求の範囲

- 1 A. 水;
- B.(a) 元素周期表のⅣおよびⅢ族の第5および第6周期の貴金属からなる群から選択した貴金属;
- (b) 2種の原子価状態をとりうる元素周期表のⅣ族の金属;および
- (c) 上記Ⅳ族の金属のいずれの原子価状態とも安定な対部分を形成しうる陰イオンの3成分からなる金属錯化物;および
- C. 安定剤成分としての有機モノール、ジオールおよびポリオール、弗素化した炭化水素湿潤剤および弗化水素からなる群から選択した化合物とからなり、上記溶液中の上記C化合物の量が成分(a)から金属フィルムないし沈澱物として分離するのを防ぐに少なくとも十分であることを特徴とする安定化された増感溶液。

⑥引用文献

特 公 昭38-4161